Über das

Meta-Tritolylarsin

und einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hermann Eisenlohr

aus **Weitenau.**

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0188

Einleitung.

Im Jahre 1882 gelang es A. Michaelis das Arsen in die aromatische Reihe einzuführen, nachdem schon vorher durch die Untersuchungen verschiedener Chemiker Arsenverbindungen der aliphatischen Reihe dargestellt waren.

Von dem Monophenylarsenchlorür oder Phenylchlorarsin ausgehend wurde bald eine grosse Zahl aromatischer Arsenverbindungen erhalten.

Eine allgemein anwendbare Methode zur Gewinnung tertiärer Phosphine, Arsine und Stibine mit aromatischen Radikalen wurde von A. Michaelis und Reese aufgefunden, indem dieselben metallisches Natrium auf eine ätherische Lösung von Brombenzol und Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid u. s. w. einwirken liessen. Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$3C^6H^5Br + AsCl^3 + 6Na = (C^6H^5)^3As + 3NaCl + 3NaBr.$$

Nach dieser Synthese sind in den letzten Jahren von A. Michaelis und seinen Schülern in analoger Weise mehrere Homologe des Triphenylarsins dargestellt und näher untersucht worden.

Schon vor Bekanntwerden dieser Synthese hatten A. Michaelis und La Coste[1]) das Triphenylarsin erhalten, indem dieselben das Monophenylarsenoxyd auf 180—200° erhitzten.

$$3\ C^6H^5AsO = (C^6H^5)^3As + As^2O^3.$$

Dieselben versuchten in analoger Weise das (Ortho-) und (Para-) Tritolylarsin zu gewinnen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt trat bei beiden Monotolylarsenoxyden eine Abspaltung von arseniger Säure ein. Es konnte auf diese Weise die (Para-) Verbindung isolirt werden, während aus dem (Ortho-) Monotolylarsenoxyd zum grössten Teil eine harzige Masse entstand. Die Ausbeute an einer krystallinischen Substanz, wahrscheinlich dem (Ortho-) Tritolylarsin war so gering, dass man von einer weiteren Untersuchung absehen musste. Später wurde von La Coste[2]) nach derselben Methode das (Para-) Tritolylarsin in grösserer Menge dargestellt und vollständig rein vom Schmelzpunkt 145° erhalten. In der oben erwähnten Abhandlung war er zu niedrig angegeben worden.

Nach der früher angeführten Synthese von A. Michaelis und Reese wurde später von Hosseus[3]) das (Para-) Tritolylarsin dargestellt und die Derivate desselben untersucht.

Das (Para-) Tritolylarsin, in Chloroform gelöst, bildet durch Einleiten von Chlor, wie schon La Coste gezeigt, ein Tritolylarsinchlorid, das durch Feuchtigkeit sehr leicht in das Hydroxydchlorid übergeht.

$$(C^3H^7)^3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. 201. 256.
[2]) Ann. Chem. 208. 26.
[3]) Inaug.-Dissert. Rostock. 1892.

In analoger Weise mit Brom behandelt entsteht ein Tritolylarsindibromid.

$$(C^3H^3)3As\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$$

Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wurde ein harziges Oxyd erhalten.

Das (Para-) Tritolylarsinsulfid erhielt Hosseus durch direkte Einwirkung von Schwefel auf Tritolylarsin, indem derselbe zu einer Lösung des Arsins in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Schwefel gab und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmte.

Quecksilberchlorid bildet mit dem p. Tritolylarsin leicht eine Dopelverbindung, Jodmethyl und Jodäthyl vereinigen sich mit demselben bei längerem Kochen am Rückflusskühler zu Arsoniumverbindungen, und zwar Jodmethyl leichter als Jodäthyl. Bei der Behandlung des Tritolyylarsoniumjodides mit feuchtem Silberoxyd wurde das Hydroxyd erhalten, das an der Luft leicht Kohlensäure aufnimmt und durch Salzsäure in das Chlorid

$$(C^3H^3)^3As\begin{matrix}Cl\\CH^3\end{matrix}$$

übergeht.

Da die beiden übrigen isomeren Tolylarsinen bis jetzt nicht näher studiert sind, unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis das (Meta-) Tritolylarsin und seine Derivate zu untersuchen.

Die Resultate sind im Nachfolgenden niedergelegt.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial verwandte ich das

Meta-Bromtoluol.

Um dasselbe darzustellen ging ich vom käuflichen Toluidin aus, da Wroblevsky[1]) und Grete[2]) gezeigt haben, dass aus (Ortho-) und (Para-) Toluidin Bromtoluidine entstehen, bei denen sich das Bromatom zum Methyl stets in der (Meta-) Stellung befindet.

Das Toluidin wurde zunächst acetyliert, das Acetotoluidin dann bromiert, verseift und aus dem m-Brom Toluidin die Amidogruppe eliminiert.

500 g Toluidin wurden in 3 l Eisessig gelöst und 15 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Acetoverbindung scheidet sich zum Teil beim Erkalten in schönen Krystallen ab. Man erkennt das Ende der Reaktion am besten, wenn eine mit Salzsäure erwärmte Probe filtriert und mit überschüssiger Natronlauge versetzt keine Abscheidung von Toluidin mehr zeigt.

Die in Eisessig gelöste Acetylverbindung wurde nun zunächst unter Abkühlung langsam mit etwas

---

[1]) Ann. Chem. 156. 74.
[2]) Ann. Chem. 177. 2.

mehr als der berechneten Menge Brom bromiert. Zum Schluss erwärmte ich die Masse etwas auf dem Wasserbad. Ein Teil des Bromides fällt aus. Das übrige gewinnt man quantitativ, nach Abdestillieren eines Teiles des Eisessigs wenn man mit Wasser verdünnt und Soda neutralisiert.

Das m-Bromacetotoluidin wurde durch heisse konzentrierte Salzsäure verseift. Das Bromacetotoluidin geht in Lösung und nach einiger Zeit scheidet sich das salzsaure Bromtoluidin in Kryställchen ab. Das Salz wurde von der Mutterlauge, aus der man durch Eindampfen den noch gelösten Teil gewinnt, getrennt, in heisse Natronlauge eingetragen und das sich abscheidende Öl mit Wasserdampf destilliert. Man erhält auf diese Weise reines m-Bromtoluidin vom Siedepunkt 240°, das beim Abkühlen erstarrt.

Um die Amidogruppe zu eliminieren, wurden je 50 g Bromtoluidin mit konzentrierter Salzsäure versetzt, durch starken Alkohol verdünnt und unter Abkühlung mit einem geringen Überschuss von Natriumnitrit in alkoholischer Lösung diazotiert. Um einen geringen Gehalt an unveränderter salpetriger Säure, die zur Bildung von Harzen Veranlassung giebt, zu entfernen, versetzte ich die alkoholische Lösung der Diazoverbindung mit etwas Harnstoff und goss sie dann in warmem 96% Alkohol. Wenn die anfangs sehr stürmische Stickstoff- und Aldehydentwicklung beendet ist wird der Alkohol abdestilliert. Mit Alkoholdämpfen ist das (Meta-) Bromtoluol leicht flüchtig und scheidet sich beim Verdünnen des Alkohols als helles Öl ab. Um dasselbe von Kresolen zu befreien behandelte ich es mit Natronlauge. Zuletzt wurde das gebildete (Meta-) Bromtoluol destilliert, wobei es bei dem richtigen Siedepunkt 181° überging. Ich erhielt 50% der theoretischen Ausbeute.

Darstellung des (Meta-) Tritolylarsin.

Nach der von A. Michaelis und Reese angegebenen Methode liess ich auf m-Bromtoluol und Arsentrichlorid metallisches Natrium einwirken. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$3(CH^3C^6H^4Br) + AsCl^3 + 6Na$$
$$= (CH^3C^6H^4)^3As + 3NaCl + 3NaBr.$$

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass das Gemenge von 50 g m-Bromtoluol und die berechnete Menge Arsentrichlorid (18 g) durch das Kühlrohr eines Rückflusskühlers in einen Kolben eingeführt wurden, in dem sich etwa die fünffache Menge wasserfreier Äther und in feine Scheiben zerschnittenes Natrium befanden. Man muss einen Überschuss von Natrium anwenden. Während 13 g die berechnete Menge ist, gab ich zunächst 15 bis 20 g in den Kolben und gegen Ende der Reaktion weitere 10 g. Man hat bei dem Versuch sorgfältig jede Spur Feuchtigkeit fern zu halten. Der Kolben wird gut gekühlt. Die Reaktion tritt sofort gelinde ein und kann durch geeignete Regulierung der Temperatur gleichmässig und nicht zu stark zu Ende geführt werden. Hat man nicht für einen grossen Überschuss von Äther gesorgt, so tritt sofort eine stürmische Reaktion ein, die die Ausbeute sehr beeinträchtigt. Nach einigen Stunden wird die zweite Portion Natrium zugegeben und so lange erwärmt bis ein blankes Stückchen Natrium nicht mehr angegriffen wird. Das Natrium zerfällt zum grössten Teil in ein blau gefärbtes Pulver. Der Äther wird abgegossen und der Rückstand noch wiederholt mit wasserfreiem Äther ausgezogen. Nach dem Filtrieren wird der Äther abdestilliert. Es bleibt eine rasch

krystallinisch erstarrende Masse zurück. Die Ausbeute an reinem Tritolylarsin, die man auf diese Weise erhält, ist quantitativ.

(Meta-)Tritolylarsin.

$(CH^3C^6H^4)^3As$

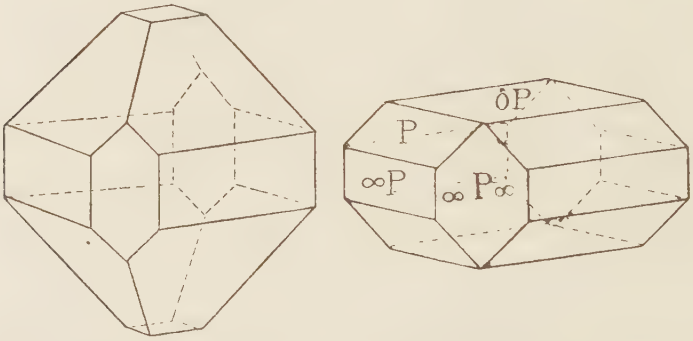
Das m-Tritolylarsin wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist in weissen Blättchen vollständig rein erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 96° C.

Das spec. Gew. desselben beträgt nach einer Bestimmung mit dem Pyknometer 1,31.

Es ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es gelöst und beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. In konzentrierter Salzsäure ist dasselbe unlöslich. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf eine Lösung in Chloroform erhielt ich nach Abdunsten des Lösungsmittels m-Tritolylarsinoxychlorid resp. Oxybromid, die später beschrieben werden. Das m-Tritolylarsin hat im Gegensatz zu andern analogen Verbindungen die Eigenschaft Jodmethyl schon in der Kälte zu addieren. Es bildet ferner mit Jodäthyl, Propyljodid, Isopropyljodid und Benzylchlorid Arsoniumverbindungen. Dasselbe hat demnach das grösste Additionsvermögen der bis jetzt untersuchten tertiären Arsine mit aromatischen Resten.

Durch Erhitzen mit Wasser und Brom im Rohr auf 150° 12 Stunden lang entsteht ein Gemenge von Säuren, wahrscheinlich Benzarsinsäuren, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Aus Äther kry-

stallisiert das m-Tritolylarsin in prachtvoll ausgebildeten prismatischen, zum Teil auch tafelförmigen Krystallen, die im polarisirten Licht untersucht eine für das rhombische System charakteristische Auslöschung ergaben. Das Axenverhältnis nähert sich sehr dem des quadratischen Systems. Die Kombinationen der Pyramide mit OP, ∞P, ∞P∞ wurden beobachtet.



Das Axenverhältnis ergab sich aus folgender Berechnung: Der Winkel der makrodiagonalen Polkante gegen die Hauptaxe beträgt 46°. Der Winkel der Mittelkante gegen die Makrodiagonale 45° 30'.

Daraus ergiebt sich:

$$a : b : c = \text{tg } 45^0\ 30' : 1 : \text{cotg } 46^0$$
$$= 1{,}00872 : 1 : 1{,}0355.$$

Im Anschluss an die krystallographische Untersuchung des m-Tritolylarsins untersuchte ich auch die p-Verbindung.

Dieselbe krystallisiert in schön ausgebildeten Tafeln. Für die rhomboëdrische Form sprechen die Messungen. Das Mittel einer grösseren Anzahl derselben ergab den Polkantenwinkel 81° 03' 14", für den Basiskantenwinkel 98° 44' 01".

Die Krystalle sind nach der Basis unvollkommen spaltbar. Durch stärkeres Wachstum einzelner Flächen verzerrte Formen sind scheinbar triklin. Eine häufig auftretende matte Fläche rührt wahrscheinlich daher, dass der Krystall beim Wachsen auf einer horizontalen Fläche geruht hat. Durch die Basis werden an vielen Exemplaren die Polkanten abgestumpft, durch $-{}^1/_2R$ die Kanten, jedoch trifft die Abstumpfung meist nur einzelne derselben.

Da wegen der leichten Zerbrechlichkeit der Krystalle kein passendes Spaltungsstück erhalten werden konnte, wurde der ganze Krystall in Öl auf den Pol gestellt. Das optische Verhalten erinnert mehr an einen optisch zweiaxigen Krystall. Das Kreissystem mit dem rechtwinkligen Axenkreuz konnte nicht erhalten werden.

Elementaranalyse. 0,2830 g angew. Substanz ergaben bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Bleichromat

0,7056 g CO^2
0,1595 g H^2O

Arsenbestimmung: 0,2420 g angew. Substanz ergaben

0,0855 g As^2S^3

	Berechnet:	Gefunden:
As = 75	21,56 %	21,54 %
C = 252	72,41 %	72,40 %
H = 21	6,03 %	6,25 %
348	100,00	100,19

Die Arsenbestimmung wurde so ausgeführt, dass in einem kurzen Glasrohr von 8 mm Durchmesser die Substanz mit Kalk gemischt vorsichtig erhitzt

wurde. Zum Schluss wurde ein langsamer Sauerstoffstrom durch die Röhre geleitet. Der Röhreninhalt wurde in Salzsäure gelöst und das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, das Schwefelarsen durch Ammoniak gelöst und durch Salzsäure in dem Filtrat wieder ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff wurde das Arsen als As^2S^3 gewogen.

m-Tritolylarsinquecksilberchlorid.

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}Cl\\HgCl\end{matrix}$$

Bringt man die alkoholische Lösung des Arsins mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich sofort die Doppelverbindung als weisses, krystallinisches Pulver ab. Dasselbe löst sich in Alkohol schwer, leichter in Eisessig und ist in den meisten andern Lösungsmitteln unlöslich. Zur Quecksilberbestimmung wurde die Substanz in Eisessig gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch sämmtliches Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt wird.

Analyse: 0,2228 g angew. Substanz ergaben

0,0717 g HgS

Berechnet für:	Gefunden:
Hg: 27,81 %	27,73 %.

Der Schmelzpunkt liegt bei 174° C.

m-Tritolylarsinsulfid.

$$(CH^3C^6H^4)^3AsS$$

Erwärmt man längere Zeit eine Lösung des Arsins in Schwefelkohlenstoff mit der berechneten

Menge Schwefel am Rückflusskühler, so lagert sich der Schwefel an das Arsin an. Beim abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs bleibt eine krystallinische Masse zurück, die am besten aus Alkohol umkrystallisiert wird. Es haftet leicht etwas Schwefel, wenn derselbe im Überschuss zugesetzt ist, an.

Selbst bei wiederholtem Umkrystallisieren findet man bei der Analyse zu viel Schwefel. Dies kann vermieden werden, wenn ein geringer Überschuss des Arsins angewandt wird. Das Arsin bleibt beim Umkrystallisieren, da es leichter löslich ist, zurück. Man erhält das Sulfid in schönen, silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 186° C. Zur Analyse wurde die Substanz mit überschüssigem Brom und Wasser 5 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt.

Analyse: 0,1792 g angew. Substanz ergaben

0,1124 g $BaSO^4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH^3C^6H^4)^3AsS$	
S 8,44 %	8,63 %.

m-Tritolylarsinoxychlorid.

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

In eine Chloroformlösung des Tritolylarsin wurde trockenes Chlor längere Zeit eingeleitet. Die Lösung färbte sich gelblich. Nach dem Verdrängen des überschüssigen Chlor durch trockene Kohlensäure schied sich beim Verdunsten des Chloroforms im Exsiccator das Chlorid in schönen Krystallen ab. Ich hatte ein Tritolylarsindichlorid erwartet, die Analyse ergab jedoch einen Chlorgehalt, welcher der Formel

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

entspricht. Das Chlorid hatte sich wahrscheinlich intermediär gebildet und mit geringen Mengen vorhandenen Wassers nach folgender Gleichung umgesetzt:

$$(CH^3C^6H^4)^3AsCl^2 + H^2O = (CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl$$

Analyse: 0,2249 g angew. Substanz ergaben

0,0792 g AgCl.

Berechnet für: $(C^3H^3)^3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$	Gefunden:
Cl 8,85 %	8,71 %.

Das Oxychlorid verändert sich an der Luft und geht mit alkoholischem Kali behandelt in das Oxyd über. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Der Schmelzpunkt liegt bei 205° C.

m-Tritolylarsinoxybromid.

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}$$

Man erhält das Tritolylarsinoxybromid, wenn man eine Chloroformlösung des Arsins mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst zusammenbringt. Beim langsamen Verdunsten des Chloroforms über Parafin scheidet sich das Oxybromid in prachtvollen Krystallen ab. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigen sie den Schmelzpunkt 190°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Oxybromid löslich. Während der Reaktion tritt Bromwasserstoff auf, welcher beweist, dass sich zuerst das Bromid gebildet hatte, welches sich analog dem Tritolylarsenchlorid in das Oxybromid umsetzt.

Analyse: 0,2413 g angew. Substanz ergaben

0,1020 g AgBr.

Berechnet für:		Gefunden:
$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}$		
Br	18,09 %	18,03 %.

Das Oxybromid krystallisiert aus Alkohol im rhombischen System, wie aus seinem optischen Verhalten hervorgeht. Die Hauptformen sind Pyramide mit bas. Pinakoid. An den Seiten treten Kombinationen mit Domen auf.

m-Tritolylarsinoxyd.

$(CH^3C^6H^4)^3As = O.$

Durch Erwärmen des Tritolylarsin mit überschüssigem Brom unter Wasser und Kochen mit Natronlauge bis zur Entfärbung verwandelt sich dasselbe in eine schmierige Masse, die in Wasser unlöslich ist, aber in den andern gewöhnlichen Lösungsmitteln sich löst. Diese Masse, die wahrscheinlich das m-Tritolylarsinhydroxyd darstellt, erstarrt bei längerem Stehen krystallinisch, während sie aus Lösungen sich in keiner für die Analyse geeigneten Form abscheiden lässt. Die Krystallmasse wurde so gut wie möglich von noch anhaftender harziger Substanz befreit. Zunächst führte ich Wasserbestimmungen aus, die aber keine übereinstimmenden Zahlen lieferten, was wahrscheinlich daher rührt, dass ein Gemenge von Hydroxyd und Oxyd vorlag. Die bei 100—110° getrocknete Substanz war wasserfrei, also das reine Oxyd, wie folgende Zahlen ergeben:

Verbrennung: 0,1115 g angew. Substanz ergaben

0,2825 g CO^2
0,0615 g H^2O

	Berechnet für: $(CH^3C^6H^4)^3AsO$	Gefunden:
C	69,23 %	69,05 %
H	5,76 %	6,10 %.

Das Oxyd stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar und schmilzt bei 170°.

Dasselbe ist in Alkohol leicht, schwerer in Äther löslich.

Arsoniumverbindungen.

La Coste[1]) hatte zuerst versucht Arsoniumverbindungen tertiärer aromatischer Arsine darzustellen, indem derselbe Jodmethyl und Triphenylarsin in Einschmelzröhren auf 100° erhitzte. Seine Versuche blieben resultatlos und er schloss desshalb, dass die genannten Arsine überhaupt keine Arsoniumverbindungen zu bilden befähigt seien. Später zeigte jedoch A. v. Gimbron,[2]) dass durch Erhitzen von Triphenylarsin mit Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflusskühler Arsoniumverbindungen entstehen und Hosseus erhielt, wie früher in der Einleitung angeführt, auch durch Erhitzen von p-Tritolylarsin mit den genannten Jodalkylen Additionsprodukte. Es hängt die Bildung solcher Arsoniumverbindungen wesentlich von der Temperatur ab.

Auf diese Untersuchungen gestützt, habe ich es versucht, von dem m-Tritolylarsin Arsoniumverbin-

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1879.
[2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

dungen darzustellen. Es gelang mir Jodmethyl, Jodäthyl, Propyljodid, Isopropyljodid und Benzylchlorid anzulagern.

m-Tritolylmethylarsoniumjodid.

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}CH^3\\J\end{matrix}$$

Löst man Tritolylarsin in einem Überschuss von Jodmethyl auf, so scheiden sich nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle ab. Erwärmen auf dem Wasserbad beschleunigt die Reaktion. Durch Zusatz von Äther wurde der noch gelöste Teil des Jodides abgeschieden und durch wiederholtes Behandeln mit Äther noch unverändertes Arsin und Jodmethyl aus der Krystallmasse entfernt.

Das Tritolylarsoniumjodid ist in Alkohol leicht löslich. Beim Erwärmen unter Wasser schmilzt es zuerst und wird dann von demselben in ziemlicher Menge aufgenommen. Zur Analyse wurde die Substanz in Wasser gelöst und nach Ansäuren mit Salpetersäure durch Silbernitrat das Jod ausgefällt.

Analyse: 0,3224 g Substanz ergaben

0,1553 g AgJ

Berechnet für:		Gefunden:
$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}CH^3\\J\end{matrix}$		
J	25,99 %	25,93 %.

Der Schmelzpunkt liegt bei 181° C.

Das Tritolylmethylarsoniumjodid krystallisiert aus Wasser in schön ausgebildeten Krystallen des

rhombischen Systems, die grosse Ähnlichkeit mit jenen des Tritolylarsins haben. Auch hier treten Kombinationen: P, OP, ∞P, ∞P∞ auf.

m-Tritolylmethylarsoniumhydroxyd und Oxyd.

Das Tritolylmethylarsoniumjodid wurde in Wasser gelöst und so lange mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, bis eine filtrierte Probe keine Reaktion auf Jod mehr zeigte, d. h. das Jod durch die Hydroxylgruppe ersetzt war. Es wurde nun filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Das m-Tritolylmethylarsoniumhydroxyd bleibt als ölige Masse zurück. Diese wird von verdünnter Salzsäure gelöst, indem die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wird und das m-Tritolylmethylarsoniumchlorid entsteht. Dasselbe konnte nicht in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten werden. Es gelang jedoch leicht ein Tritolylmethylarsoniumplatinchlorid darzustellen. Dasselbe bildet sich als hellgelber Niederschlag, wenn man eine Lösung des Tritolylmethylarsoniumchlorides mit Platinchloridlösung versetzt. Eine Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

Analyse: 0,1485 g angew. Substanz ergaben 0,0260 g Pt.

Berechnet für:		Gefunden:
$[(CH^3C^6H^4)^3AsCH^3]^2PtCl^6$		
Cl	17,13 %	17,48 %.

Das zuerst erhaltene Tritolylmetylarsoniumhydroxyd zeigt bei nur kurzem Stehen an der Luft ein eigentümliches Verhalten. Die ölige Masse erstarrt krystallinisch und wird in Wasser und verdünnter Salzsäure auch beim Kochen vollständig

unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 96° C. Wiederholte Analysen führten zu der Formel:

$$[(CH^3C^6H^4)^3AsCH^3]^2O$$

d. h. zu einer Verbindung, die sich aus zwei Molekülen des Hydroxydes unter Verlust von einem Molekül Wasser ableitet, eine bei analogen Arsenverbindungen noch nicht beobachtete Erscheinung. Erst durch längeres Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure löst sich das Oxyd unter Bildung des Chlorides, welches durch die Platinchloriddoppelverbindung nachgewiesen wurde.

Verbrennung I.

0,2110 g angew. Substanz ergaben

0,5500 g CO^2

0,1305 g H^3O

Verbrennung II.

0,1610 g angew. Substanz ergaben

0,4220 g CO^2

0,0945 g H^2O

	Berechnet für:	Gefunden: I	II
C	71,35 %	71,09 %	71,42 %
H	6,48 %	6,87 %	6,52 %.

Die beschriebenen Reaktionen können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}J\\CH^3\end{matrix} + AgOH =$$

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix} + AgJ$$

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix} + HCl =$$

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}Cl\\CH^3\end{matrix} + H^2O$$

$$2(CH^3C^6H^4)As\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix} =$$

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}CH^3\\O\end{matrix} + H^2O$$

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}\\CH^3\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}(CH^3C^6H^4)^3CH^3As\\(CH^3C^6H^4)^3CH^3As\end{matrix}O + 2HCl =$$

$$2(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}Cl\\CH^3\end{matrix} + H^2O$$

$$2(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}Cl\\CH^3\end{matrix} + PtCl^4 =$$

$$[(CH^3C^6H^4)^3AsCH^3]PtCl^6$$

Verhalten des Tritolylmethylarsoniumhydroxydes gegen Alkalien.

A. Michaelis und v. Soden[1]) zeigten früher, dass das Triphenylmethylphosphoniumjodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd leicht Benzol abspaltet und statt des erwarteten Triphenylmethylphosphoniumhydroxydes ein Diphenylmethylphosphinoxyd entstand.

$$(C^6H^5)^3P\begin{matrix}CH^3\\J\end{matrix} + AgOH = (C^6H^5)^3P\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix} + AgJ$$

$$(C^6H^5)^3P\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix} = (C^6H^5)^2PO + C^6H^6$$

Nach A. v. Gimborn verhält sich das Triphenylarsoniumjodid ähnlich, doch geht hier die Benzolabspaltung nicht so leicht vor sich. Das Jodid bildet hier durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd die Arsoniumbase, die durch Erhitzen mit Kaliumhydrat Benzol abspaltet und in das Diphenylmethylarsinoxyd übergeht. Dieses konnte aber nicht

[1]) Ann. Chem. 229, 315.

isoliert werden. Ein Arsingeruch, der im Destillat aufgetreten war, liess vermuten, dass durch Nebenreaktionen sich Diphenylmethylarsin gebildet hatte. Die letzte Vermutung hat durch meinen Versuch eine Bestätigung erfahren.

Zur Zersetzung des Tritolylmethylarsoniumhydroxydes destillierte ich die Arsoniumbase mit Kalilauge so lange als noch etwas überging. Im Destillat war neben dem Toluol auch Arsin durch den Geruch bemerkbar.

Beim Stehen schied sich in der Vorlage Toluol in öligen Tropfen neben einer krystallinischen Substanz, die auf dem Wasser schwamm, ab. Diese wurde gesammelt und im Exsiccator getrocknet.

Verbrennung: 0,1115 g angew. Substanz ergaben

0,2730 g CO^2
0,0660 g H^2O

Berechnet für: $(CH^3C^6H^4)^2AsCH^3$		Gefunden:
C	66,17 %	66,72 %
H	6,22 %	6,57 %.

Dass der analysierte Körper wirklich Ditolylmethylarsin und nicht dessen Oxyd war, ist ausser Zweifel, da das Oxyd nur 62,5 % C. enthält. Leider war die Ausbeute so gering, dass ich von einer weiteren Untersuchung absehen musste.

Der Schmelzpunkt liegt bei 95° C.

Toluol wurde in dem Destillat nachgewiesen, indem dasselbe in Äther aufgenommen und nach Abdunsten des Äthers der Siedepunkt bestimmt wurde. Es gingen einige Tropfen bei 111° über. Zu dem Rückstand im Destillirkolben gab ich Wasser und verdünnte Salzsäure. Unter starker Kohlensäureentwicklung löste sich der Inhalt zum grössten Teil. Die neutrale Flüssigkeit wurde nun

auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb ein geringer braun gefärbter Rückstand, aus dem sich ein Ditolylmethylarsinoxyd nicht isolieren liess.

Es ist durch diese Versuche die interessante Thatsache festgestellt, dass der Alkylrest eine grössere Affinität zum Arsen besitzt, als der aromatische Rest:

$$(C^6H^4CH^3)^3As\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix}=(C^6H^4CH^3)^2CH^3As=O+C^6H^5CH^3$$

Durch welche Ursache das wahrscheinlich zuerst gebildete Oxyd zu dem Arsin reduziert wurde ist noch unbekannt.

m-Tritolyläthylarsoniumjodid.

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}J\\C^2H^5\end{matrix}$$

Das Tritolyläthylarsoniumjodid bildet sich analog der Methylverbindung. Die Reaktion tritt jedoch nicht so leicht ein. Sie erfordert Erhitzen bis zum Sieden des Jodäthyls oder mehrtägiges Stehen, so dass also auch hier die Bildung der Arsoniumverbindung im Gegensatz zu der des Triphenylarsins schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Das Reaktionsgemenge wird wie bei der Methylverbindung angegeben durch Äther gereinigt. Da sich das Äthylarsoniumjodid in Wasser schwerer löst giebt man vorteilhaft etwas Alkohol zu. Man erhält bei langsamer Krystallisation schön ausgebildete Krystalle des triklinen Systems. Dieselben haben verzerrte Rhomboëdergestalt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

Analyse: 0,1023 g angew. Substanz ergaben

0,0870 g AgJ.

Berechnet für:		Gefunden:
$(CH^3C^6H^4)^3As\langle^{J}_{C^2H^5}$		
J	25,09 %	24,93 %.

m-Tritolylpropylarsoniumjodid.

$$(CH^3C^6H^4)^3As\langle^{CH^2-CH^2-CH^3}_{J}$$

Das Normalpropyljodid lagert sich an das Tritolylarsin sehr schwer an. Bei höherer Temperatur tritt überhaupt keine Reaktion ein. Die Anlagerung wird durch langes Stehen einer Lösung des Arsins in Propyljodid bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Man entfernt unverändertes Arsin und Proyljodid wie früher angegeben.

Die Löslichkeit der Arsoniumverbindungen in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Man muss zum Umkrystallisieren verdünnten Alkohol verwenden, aus welchem das Arsoniumpropyljodid in Nadeln vom Schmelzpunkt 143° krystallisiert.

Analyse: 0,1665 g angew. Substsnz ergaben

0,0750 g AgJ.

Berechnet für:		Gefunden:
$(CH^3C^6H^4)As\langle^{J}_{C^3H^7}$		
J	24,56 %	24,32 %.

m-Tritolylisopropylarsoniumjodid.

$$(CH^3C^6H^4)As\begin{cases}CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\\J\end{cases}$$

Dasselbe entsteht in analoger Weise wie die vorhergehende Verbindung und ist in seinen Eigenschaften dieser sehr ähnlich. Es wird vom heissem Wasser schwer aufgenommen und krystallisiert aus demselben in Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 162° C.

Analyse: 0,1482 g angew. Substanz ergaben:

0,0671 g AgJ

Berechnet für:		Gefunden:
$(CH^3C^6H^5)^3AsC^3H^7J$		
J	24,56 %	24,32 %

m-Tritolylbenzylarsoniumchlorid.

$$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{cases}CH^2—C^6H^5\\Cl\end{cases}$$

Um die Benzylarsoniumverbindung zu erhalten erhitzte ich eine Lösung von Tritolylarsin in Benzylchlorid zunächst längere Zeit zum Sieden, ohne dass eine Reaktion eintrat, ebensowenig erfolgte dieselbe bei wochenlangem Erwärmen auf 100°. Nur bei einer Temperatur von 30 – 40° geht die Vereinigung und zwar äusserst langsam vor sich. Ich erhielt die Arsoniumverbindung als ich eine Lösung des Arsins in Benzylchlorid während der Sommerferien stehen liess. Es hatten sich einige grössere, schön ausgebildete Krystalle ausgeschieden, die gesammelt wurden und sich als die Arsoniumverbindung erwiesen. Durch

Zusatz von Äther schied sich noch eine geringe Menge ab, die aus verdünntem Alkohol, da sie in Wasser sehr schwer sich löst, umkrystallisiert wurde.

Der Schmelzpunkt liegt bei 101,5° C.

Analyse: 0,2589 g angew. Substanz ergaben 0,0790 g AgCl.

Berechnet für:		Gefunden:
$(CH^3C^6H^4)^3As\begin{matrix}CH^2C^6H^5\\Cl\end{matrix}$		
Cl	7,51 %	7,53 %.

m-Tolylchlorarsin.

$(CH^3C^6H^4)AsCl^2$.

Die tertiären Arsine zeigen nach Untersuchungen von Michaelis und Reese[1]) die Eigenschaft durch längeres Erhitzen mit Arsentrichlorid in primäre Chlorarsine überzugehen.

$$(C^6H^5)^3As + 2AsCl^3 = 3C^6H^5AsCl^2.$$

Ich schlug zur Darstellung des noch nicht bekannten m-Tolylchlorarsins den analogen Weg ein, indem ich Tritolylarsin mit der 8—10fachen Menge Arsentrichlorid etwa 30 Stunden im Rohr auf etwa 300° erhitzte. Der dunkel gefärbte Inhalt der Röhre wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Es geht dabei zuerst Arsentrichlorid über. Dann steigt das Thermometer rasch bis auf 270°, wo bei konstantem Siedepunkt das Tolylchlorarsin übergeht. Die Ausbeute betrug 40 % der theoretischen. Das Thermometer beginnt nach einiger Zeit langsam wieder zu steigen. Die höher siedende Fraktion

[1]) B. 15. 2876.

enthält Ditolylchlorarsin und unverändertes Tritolylarsin. Eine Chlorbestimmung der bei 270° übergehenden Fraktion ergab:

Analyse: 0,2676 g angew. Substanz lieferten 0,3256 g AgCl.

Berechnet für: $C^3H^3AsCl^2$	Gefunden:
Cl 29,95 %	30,08 %.

Das Chlor wurde aus alkoholischer Lösung direkt als Chlorsilber gefällt. Da das Chlorid stark reduzierend wirkt, muss der Chlorsilberniederschlag mit heisser verdünnter Salpetersäure ausgewaschen werden. Das m-Tolylchlorarsin ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit und erstarrt in einer Kältemischung nicht. Auf die Haut gebracht wirkt es heftig ätzend wie das Phenylchlorarsin.

Es ist in Wasser unlöslich und wird von demselben nicht verändert, in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol ist es leicht löslich.

m-Tolylarsentetrachlorid.

$(CH^3C^6H^4)AsCl^4$.

Das m-Tolylarsentetrachlorid bildet sich analog den beiden Isomeren[1]) durch Einwirkung von trockenem Chlor auf das Dichlorid. Das Tolylchlorarsin färbt sich bei der Chloraufnahme gelblich und wird dickflüssig. Durch Einleiten von trockener Kohlensäure wird das überschüssige Chlor entfernt. Während das o-Tolylarsentetrachlorid auch bei Abkühlung nicht erstarrt, das p-Tolylarsentetrachlorid bei schwacher Abkühlung fest wird, ist das m-Tolylarsentetrachlorid bei gewöhnlicher Temperatur fest und bildet eine bei 38° C

[1]) Ann. Chem. 201, 248.

schmelzende krystallinische Masse. Durch Feuchtigkeit zersetzt es sich rasch unter Erwärmen und Salzsäureentwicklung zu Tolylarsinsäure. Es ist deshalb bei der Darstellung sorgfältig jede Feuchtigkeit fern zu halten.

m-Monotolylarsenoxyd.

$(CH^3C^6H^4)AsO$

Um das Tolylarsenoxyd zu erhalten suspendierte ich Tolylarsendichlorid in Wasser und gab kohlensaures Natron zu. Wenn man auf dem Wasserbade erwärmt, findet eine starke Kohlensäureentwickelung statt. Es wird so lange kohlensaures Natron zugegeben, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$(CH^3C^6H^4)AsCl^2 + Na^2CO^3 =$$
$$(CH^3C^6H^4)AsO + 2NaCl + CO^2.$$

Das Oxyd bleibt als schmierige, fadenziehende Masse zurück, eine Eigenschaft, die vielen aromatischen Arsenoxyden zukömmt. Alle Versuche, dasselbe in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, waren vergebens. Dass das Oxyd sich wirklich gebildet hatte wurde jedoch unzweifelhaft durch seine Überführbarkeit in Arsenotoluol nachgewiesen.

m-Arsenotoluol.

$$(CH^3C^6H^4)As$$
$$\|$$
$$(CH^3C^6H^4)As$$

Versetzt man die alkoholische Lösung des Oxydes mit fester phosphoriger Säure und erwärmt, so fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, dem

eine harzige Masse, wahrscheinlich unverändertes Oxyd anhaftet. Durch Behandeln mit Äther wird die harzige Substanz gelöst und man erhält reines, weisses Arsenotoluol.

Dasselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Ligroin, Eisessig, Benzol etc. unlöslich. Schwefelkohlenstoff löst Arsenotoluol ziemlich leicht, doch eignet sich dieser Körper nicht zum Umkrystallisieren, da beim Verdunsten der grösste Teil als harzige Masse zurückbleibt. In Cymol fand ich ein Lösungsmittel, aus welchem das Arsenotoluol krystallinisch erhalten werden kann.

Verbrennung: 0,2024 g angew. Substanz ergaben

0,3735 g CO^2
0,0765 g H^2O.

	Berechnet für: $[(CH^3C^6H^4)As]^2$	Gefunden:
C	50,60 %	50,32 %
H	4,21 %	4,20 %.

Der Schmelzpunkt liegt bei 106° C.

Die Bildung des Arsenotoluols geht nach folgender Gleichung vor sich:

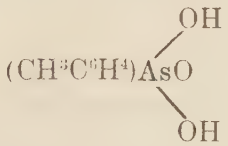
$$2(C^6H^4CH^3)AsO + 2H^3PO^3 = [(C^6H^4CH^3)As]^2 + 2H^3PO^4.$$

Die phosphorige Säure wird zu Phosphorsäure oxydiert, indem sie dem Oxyd Sauerstoff entzieht und dadurch eine doppelte Bindung der Arsenatome veranlasst.

Das Arsenotoluol addiert sehr leicht Chlor und wird zunächst in das Dichlorid und dieses dann in das Tetrachlorid übergeführt. Durch Überführung des letzteren in die m-Tolylarsinsäure wurde die

Bildung des letzteren nachgewiesen. Das Arsenotoluol addiert auch Schwefel leicht und wird dadurch wahrscheinlich in das Tolylarsensulfid übergeführt. Es wurde das Arsenotoluol in Wasser suspendiert, Schwefelblumen zugegeben und gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und vorsichtig neutralisiert. Das Sulfid fällt in Flocken aus, ist aber nicht sehr beständig. Schon bei geringem Erwärmen der Masse oder einem Überschuss von Salzsäure tritt Zersetzung ein, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt.

m-Tolylarsinsäure.



Leitet man Chlor in das Tolylarsenchlorür, so entsteht, wie schon früher erwähnt, das Tetrachlorid. Setzt man Wasser zu, so verwandelt sich letzteres unter starker Erwärmung in die Säure. Die wässerige Lösung derselben wird zur Entfernung der Salzsäure wiederholt auf dem Wasserbad eingedampft. Um die letzten Spuren Salzsäure, die sehr hartnäckig anhaften, zu entfernen, liess ich die Säure einige Zeit über Natronkalk stehen. Die Säure schmilzt unter Wasser beim Erwärmen, bevor sie sich löst und unterscheidet sich dadurch von den Isomeren. Sie krystallisiert in zu Büscheln gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 150° C.

Verbrennung I. 0,2518 g angew. Substanz ergaben bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr: 0,3380 g CO^2.

Verbrennung II. 0,2155 g angew. Substanz ergaben

0,3055 g CO^2
0,0872 g H^2O.

	Berechnet für: $C^7H^7AsO(OH)^2$	Gefunden: I	II
C	38,89 %	38,76 %	38,66 %
H	4,16 %	—	4,49 %.

Wesentlich verschieden verhalten sich die isomeren Tolylarsinsäuren beim Erhitzen. Die p-Säure geht, ohne vorher zu schmelzen, schon bei 100° in das Anhydrid über.[1]) Beim Erhitzen auf 100° verlieren die beiden andern Isomeren kein Wasser. Steigert man die Temperatur bis über den Schmelzpunkt (auf 160°) so verliert die o-Tolylarsinsäure ein Molekül Wasser. Am schwersten geht die m-Tolylarsinsäure in das Anhydrid über.

Wasserbestimmung I. 0,1833 g angew. Substanz verloren bei 150—160° 0,0088 g Wasser, entsprechend 4,80 %, also nicht viel mehr als die Hälfte, da die Säure 8,33 % Wasser zur Anhydridbildung verlieren muss.

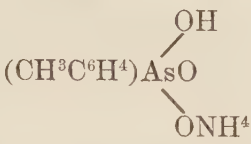
Wasserbestimmung II. 0,1893 g angew. Substanz verloren bei 150—160° 0,0092 g Wasser, entsprechend 4,86 %. Bei 200° war die zuerst geschmolzene Masse wieder erstarrt und verlor 0,0140 g Wasser, entsprechend 7,39 %, bei 220—230° betrug endlich die Gewichtsabnahme 0,0163 g oder 8,61 %. Das Anhydrid ist eine weisse krystallinische Masse, die in sich Wasser und Alkohol schwer löst. Verdünnte Salzsäure führt dasselbe sofort wieder in die Säure über, ebenso Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen bis gegen 300° zersetzt sich dasselbe unter Abscheidung von Kohle und Arsen.

[1]) Ann. Chem. 201.

Salze der m-Tolylarsinsäure.

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich, Das Calciumsalz allein macht insofern eine Ausnahme, als es in heissem Wasser schwer, in kaltem dagegen ebenfalls leicht löslich ist. In Wasser unlöslich sind das Zinnsalz, Bleisalz, Kobaltsalz, Silber und Kupfersalz. Das Eisensalz ist im Überschuss von Eisenchlorid löslich.

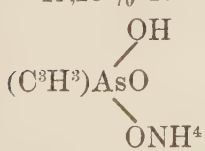
Ammoniumsalz.



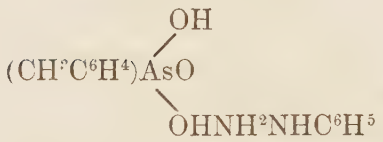
Das Ammoniumsalz entsteht bei der Neutralisation der Säure durch Ammoniak.

In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich und scheidet sich beim Stehen einer konzentrierten Lösung über Schwefelsäure in krystallinischen Krusten ab. Das neutrale Salz verliert sehr leicht ein Molekül Ammoniak und geht in das beständige saure Salz über.

Stickstoffbestimmung. 0,2375 g angew. Substanz ergaben 11,4 ccm N bei 14° C. und 766 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^3H^3)AsO(ONH^4)^2$	
11,20 % N	
	
N 6,03 %	5,89 %.

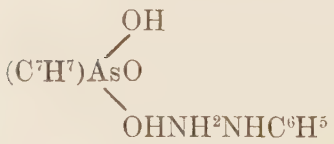
Phenylhydrazinsalz.



Beim Neutralisieren der Säure mit Phenylhydrazin erhält man einen in Wasser schwer löslichen weissen Niederschlag. Derselbe ist in Alkohol löslich und kann aus letzterem in schönen glänzenden Blättchen erhalten werden, die sich aber an der Luft rasch bräunen. Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass sich auch hier ein saures Salz gebildet hatte.

Stickstoffbestimmung. 0,1247 g angew. Substanz ergaben 10 ccm N bei 14° C. und 753 mm Barometerstand.

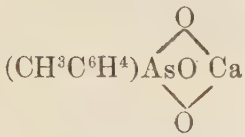
Berechnet für:	Gefunden:
$(C^7H^7)AsO(OHNH^2NHC^6H^5)^2$	
N 12,96 %	



N 8,64 %	8,98 %.

Wie bei analogen Säuren bilden sich saure Alkalisalze und ein saures Phenylhydrazinsalz. Die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind neutral.

Calciumsalz.

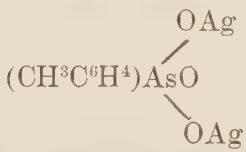


Neutralisiert man eine kalte Lösung der Säure der man Chlorcalcium zugesetzt hat, mit Ammoniak und lässt sie stehen, so scheidet sich das Calciumsalz nicht ab. Kocht man diese Lösung, so fällt das Salz in dichten weissen Flocken aus. Giebt man zu einer erwärmten, mit Chlorcalcium versetzten Lösung der Säure Ammoniak, so scheidet sich das Salz in krystallinischen Blättchen ab. Versetzt man eine Lösung der Säure mit Chlorcalcium und fügt dann in der Kälte einen Überschuss von Ammoniak hinzu, so erhält man nach einigem Stehen der Lösung das Salz in kleinen Krystallen. Zur Analyse wurde das Salz in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, durch Ammoniumoxalat ausgefällt und durch Glühen das erhaltene Calciumoxalat in das Oxyd übergeführt.

Analyse: 0,1382 g angew. Substanz ergaben 0,0321 g CaO.

Berechnet:	Gefunden:
Ca 15,74 %	15,84 %.

Silbersalz.



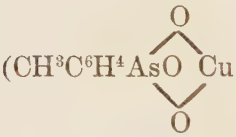
Das neutrale Silbersalz fällt als weisser amorpher Niederschlag aus einer durch Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure, wenn man Silbernitrat

zusetzt. Das Salz wird gereinigt durch Lösen in verdünnter Salpetersäure, Filtrieren und wieder Ausfällen durch Neutralisation.

Analyse: 0,1673 g angew. Substanz ergaben 0,1115 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^7H^7)AsO(OAg)^2$	
Ag 50,53 %	50,14 %.

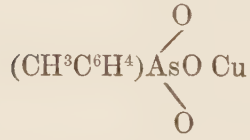
Kupfersalz.



Das Kupfersalz fällt aus einer genau neutralisierten Lösung der Säure auf Zusatz von Kupfersulfatlösung als hellblaues Pulver aus.

Die Kupferbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde. Das Kupfer blieb als Oxyd zurück. [1])

Analyse: 0,2070 g angew. Substanz ergaben 0,0585 g CuO.

Berechnet für:	Gefunden:
	
Cu 22,70 %	22,51 %.

[1]) Vergl. La Coste und Michaelis Ann. Chem. 207. 210.

Benzarsinsäure.

$$C^6H^4\begin{cases}COOH\\AsO(OH)^2\end{cases}$$

Von La Coste[1]) wurde die Oxydation der p-Tolylarsinsäure nach folgender Methode durchgeführt:

10 g Tolylarsinsäure und 6 g Kalihydrat wurden in $^1/_4$ l Wasser gelöst und nach und nach 14 g Kaliumpermanganat in $^3/_4$ l Wasser zugegeben. Es tritt im Anfang verhältnissmässig rasch eine Entfärbung der Lösung ein, später jedoch so langsam, dass man über eine Woche die Flüssigkeit bei einer Temperatur von 60° erhalten muss, bis die Reaktion zu Ende geführt ist. Dieselbe geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\AsO(OK)^2\end{cases} + 2KMnO^4 =$$
$$C^6H^4\begin{cases}COOK\\AsO(OK)^2\end{cases} + 2MnO^2 + KOH + H^2O.$$

Die farblose Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert und auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt. Jetzt fügt man Eisessig hinzu, wodurch die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt, der durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad von etwas anhaftender, überschüssiger Essigsäure befreit wird.

Die zur Trockene eingedampfte Masse wird nun wiederholt mit Alkohol ausgezogen, der das Kaliumacetat löst, während ein übersaures Kaliumsalz der Benzarsinsäure hinterbleibt.

In angegebener Weise habe ich auch die entsprechende m-Säure erhalten. Um die freie Säure

[1]) Ann. Chem. 208, 4.

darzustellen, löst man das übersaure Kaliumsalz in heisser konzentrierter Salzsäure, filtriert von dem in Salzsäure unlöslichen Chlorkalium ab und entfernt durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser die Salzsäure. Man erhält die Säure aus Wasser in glänzenden Blättchen. In Alkohol ist sie leicht löslich, während die isomere p-Benzarsinsäure nach La Coste in diesem schwer löslich ist.

Durch Alkalien wird sie zu neutral reagierenden Salzen gelöst.

Verbrennung der lufttrockenen Substanz.

0,1144 g angew. Substanz ergaben:

0,1428 g CO^2
0,0322 g H^2O

Berechnet für: $C^6H^4\begin{cases}COOH\\AsO(OH)^2\end{cases}$		Gefunden:
C	34,14 %	34,04 %
H	2,84 %	3,12 %.

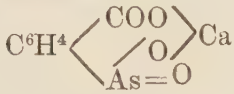
m-Arsinobenzoesäure.

$$C^6H^4\begin{cases}COOH\\AsO^2\end{cases}$$

Beim Erhitzen der Benzarsinsäure geht dieselbe ohne zu schmelzen in die Arsinobenzoesäure über. Dieselbe stellt ein gelblich gefärbtes Pulver dar.

0,1355 g Benzarsinsäure verloren bei 190—200° 0,0043 g Wasser oder 3,1 %; bei längerem Erhitzen auf 220° 0,0098 g Wasser 7,23 %. Der für die Arsinobenzoesäure berechnete Wasserverlust beträgt 7,31 %.

Benzarsinsaures Calcium.



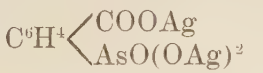
OH

Versetzt man eine durch Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure mit Chlorcalcium, so bildet sich ein Calciumsalz, welches aus sehr konzentrierter Lösung in kleinen vierseitigen Tafeln krystallisiert. In heissem, wie auch in kaltem Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich und ist daher schwer von etwas anhaftendem Chlorcalcium zu trennen.

Analyse: 0,1100 g angew. Substanz ergaben 0,0514 g $CaSO^4$.

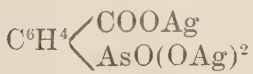
Berechnet:	Gefunden:
Ca 14,08 %	13,73 %.

Benzarsinsaures Silber.



Giebt man zu einer, durch Natriumhydrat genau neutralisierten Lösung der Benzarsinsäure salpetersaures Silber, so scheidet sich das neutrale Silbersalz als weisser, amorpher Niederschlag aus, der in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in Salpetersäure oder Ammoniak leicht löst.

Analyse: 0,1784 g angew. Substanz ergaben 0,1353 AgCl

Berechnet für: 	Gefunden:
Ag 56,53 %	56,56 %.

Anhang.

Einwirkung von Natrium auf m-Bromtoluol und Phosphortrichlorid.

Nach bisherigen Erfahrungen konnte man erwarten, dass in analoger Weise wie das m-Tritolylarsin sich auch m-Tritolylphosphin bilden würde.

Ich führte den Versuch wie folgt aus:

25 g m-Bromtoluol und die berechnete Menge Phosphortrichlorid wurden durch das Kühlrohr eines Rückflusskühlers in einen Kolben, der wasserfreien Äther und in Scheiben zerschnittenes Natrium enthielt, eingetragen. Feuchtigkeit wurde auf das Sorgfältigste vermieden. Nach 10tägigem Kochen wurde eine Reaktion bemerkbar. In kurzer Zeit wurde nun das Natrium stark angegriffen und zerfiel zum Teil in ein blaues Pulver,

Als die Reaktion beendet war, wurde filtriert und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Es blieb eine ölige Masse zurück, die einen angenehmen aromatischen Geruch zeigte. Ein fester Körper schied sich selbst bei längerem Stehen nicht ab. Ich versuchte die ölige Masse einer fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Zuerst ging etwas

Phosphortrichlorid über. Bei Fortsetzung der Destillation zersetzte sich der ganze Inhalt unter Abscheidung von Kohle. Ich untersuchte nun den Rückstand im Kolben. Von dem unveränderten Natrium wurde die pulverige Masse abgesiebt und das Pulver in Wasser eingetragen. Der grösste Teil löste sich auf. Der ungelöste Teil bestand der Hauptsache nach aus freiem Phosphor und etwas harziger Masse. Eine ganze Reihe von Versuchen ergab immer dasselbe Resultat. Tritolylphosphin konnte nicht isoliert werden. Ich hatte beobachtet, dass bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf m-Bromtoluol die Reaktion ruhiger und langsamer erfolgt als von analogen Verbindungen beschrieben ist. Phosphortrichlorid ist nun schon an und für sich viel weniger reaktionsfähig und so erklärt sich das Scheitern der Versuche dadurch, dass noch, ehe Tritolylphosphin entstanden war das Natrium auf das Bromtoluol unter Bildung von Ditolyl eingewirkt hat. Die Bildung des letzteren verursachte auch wahrscheinlich den eigenartigen, aromatischen Geruch der Reaktionsmasse.

$$C^7H^7Br + 2Na = \left|\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right. + 2NaBr$$

Das Phosphortrichlorid konnte nicht mehr einwirken und wurde bei noch längerer Einwirkung des Natriums in freien Phosphor und Chlornatrium zerlegt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Michaelis spreche ich für seine Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Desgleichen sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Geinitz für seine Hilfe bei den krystallographischen Untersuchungen bestens zu danken.